

## ⑯ 公開特許公報 (A) 昭64-186

⑯ Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑯ 公開 昭和64年(1989)1月5日
C 09 J 7/02	103		
C 08 G 59/32	NHR	A-6681-4J	
	103		
C 08 L 83/04	LRR	6609-4J	
C 09 J 7/02	JKV	A-6770-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 紫外線硬化型シリコーン系剝離剤

⑯ 特願 昭62-235095

⑯ 出願 昭62(1987)9月18日

優先権主張 ⑯ 昭62(1987)2月14日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭62-31894

⑯ 発明者 山本 孝幸 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑯ 発明者 南崎 喜博 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑯ 出願人 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

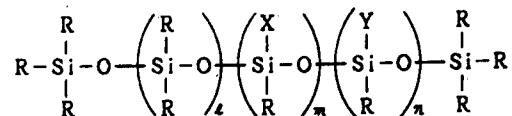
⑯ 代理人 弁理士 藤本 勉

## 明細書

1. 発明の名称 紫外線硬化型シリコーン系剝離剤

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 一般式



(ただし、Rは炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、Xはエポキシ基官能性有機基であり、Yは水酸基官能性有機基であり、m/(e+m+n)が0.05~90%であり、n/(e+m+n)が0.5~90%である。)

で表され、数平均分子量が500~500,000のポリオルガノシロキサンと、オニウム塩系硬化触媒とからなることを特徴とする紫外線硬化型シリコーン系剝離剤。

2. オニウム塩系硬化触媒の配合量がポリオルガノシロキサン100重量部あたり、0.1~20重量部である特許請求の範囲第1項記載の紫外

線硬化型シリコーン系剝離剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、分子中にエポキシ基官能性成分と水酸基官能性成分を含有するポリオルガノシロキサンからなり、油性インキ印字性、剝離特性に優れる無溶剤型の紫外線硬化型シリコーン系剝離剤に関する。

## 従来の技術及び問題点

従来、無溶剤型で紫外線硬化型のシリコーン系剝離剤として、分子中にエポキシ基官能性成分を含有するポリオルガノシロキサンにオニウム塩系硬化触媒を配合したものが知られていた(特開昭56-38350号公報、同60-47064号公報)。これらは、無溶剤型かつ紫外線硬化型であることに基づき環境衛生性、火災に対する安全性、省エネルギー性、剝離性付与処理の効率性などに優れる。

しかしながら、前記のポリオルガノシロキサンはオニウム塩系硬化触媒との相溶性に乏しくて、処理皮膜の硬化が不充分となりやすく、実用的

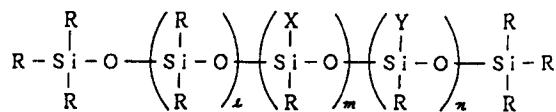
ベルまで硬化させるには多くの紫外線照射量を要すること、またその場合でも得られる剥離性処理皮膜の剥離特性がバラツキやすいこと、そのためこれに貼着される粘着剤面が汚染されて粘着性能が低下することなどの問題点があった。

さらに、通常のシリコーン系剥離剤と同様に、形成された剥離性処理皮膜は油性インキを弾き、印字性に劣る問題点もあった。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者らは上記の問題点を克服し、混合系の安定性ないし硬化性に優れ、ひいては得られる剥離性処理皮膜が剥離特性に優れて、しかも油性インキ印字性を有する無溶剤型で、かつ紫外線硬化型のシリコーン系剥離剤を開発するために鋭意研究を重ねた結果、分子中にエポキシ基官能性成分と水酸基官能性成分を含有する新規なポリオルガノシロキサンを用いることによりその目的を達成しうることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、一般式、



(ただし、Rは炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、Xはエポキシ基官能性有機基であり、Yは水酸基官能性有機基であり、 $l/(l+m+n)$ が0.05~90%であり、 $n/(l+m+n)$ が0.5~90%である。)

で表され、数平均分子量が500~500,000のポリオルガノシロキサンと、オニウム塩系硬化触媒とからなることを特徴とする紫外線硬化型シリコーン系剥離剤を提供するものである。

#### 作用

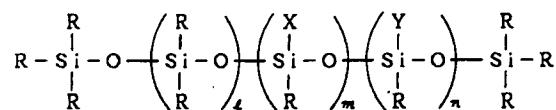
上記の一般式で表されるポリオルガノシロキサンは、分子中に含有するエポキシ基官能性成分のオニウム塩系硬化触媒による開環反応により紫外線硬化性を示すほかに、分子中に含有する水酸基官能性成分に基づいてオニウム塩系硬化触媒との相溶性に優れ、得られた剥離剤は安定性に優れて

良好な硬化性を示す。従って、得られる剥離性処理皮膜は剥離特性に優れ、また、これに貼着される粘着剤面の非汚染性に優れて粘着剤層の接着力維持性に優れる。

しかも、得られた剥離性処理皮膜は水酸基を有するポリオルガノシロキサン構造を有することとなるので、油性インキの耐久性が改良されて良好な印字性を示す。

#### 発明の構成要素の例示

本発明において用いられるポリオルガノシロキサンは一般式、

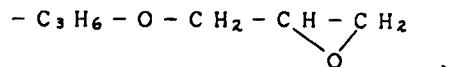


で表される。

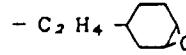
前記一般式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。剥離性能の点よりはメチル基であることが好ましい。

Xはエポキシ基官能性有機基である。その例と

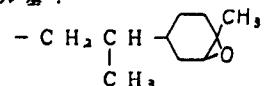
しては、 $\gamma$ -グリシルオキシプロピル基：



$\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基：



$\beta$ -(4-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基：



などがあげられる。

Yは水酸基官能性有機基である。この基はオニウム塩系硬化触媒及び油性インキと相溶性のよい水酸基含有化合物であればよい。その例としては式： $- R' - O - (R^2 O)_y - H$ で表されるものがあげられる。式中、R'はポリメチレン基であり、R<sup>2</sup>はエチレン基：(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、プロピレン基：(-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-)又は、ブチレン基：(-CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-)である。なお、本発明ではそのポリメチレン基(R')が

トリメチレン基 [ - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - ] であるものが入手の容易さの点で好ましい。また、エーテル単位 -(R<sup>2</sup> O)- の結合数 y は、ポリオルガノシロキサンにおける水酸基官能性有機基の含有割合にもよるが、一般には印字性付与の点から 1 ~ 100 が適当であり、就中 1 ~ 40 が好ましい。水酸基官能性有機基 (Y) の他の例としては、マーヒドロキシプロピル基、マー (2-ヒドロキシフェニル) プロピル基などがあげられる。

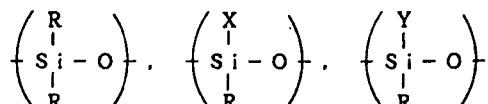
本発明においては無溶剤塗工性の点より、数平均分子量が 500 ~ 500,000 のポリオルガノシロキサンが適当であり、好ましくは 1,000 ~ 100,000 のものである。そして、前記一般式中の l 、 m 、 n は各構造単位の含有数を意味するが、本発明においては m / (l + m + n) が 0.05 ~ 90% で、 n / (l + m + n) が 0.5 ~ 90% のものが適当である。その m / (l + m + n) が 0.05% 未満であると得られる剝離剤の硬化性が乏しくなり、90% を超えると得られる剝離性処理皮膜の剝離性能が乏しくなる。また、 n / (l + m + n) が 0.5% 未満である

るとオニウム塩系硬化触媒との相溶性、得られる剝離剤の硬化性、得られる剝離性処理皮膜の油性インキ印字性が乏しくなり、90% を超えると得られる剝離性処理皮膜の剝離性能が乏しくなる。

上記した、分子中にエポキシ基官能性有機基と水酸基官能性有機基を含有するポリオルガノシロキサンの調製は、例えば次の方法により行うことができる。すなわち、前記した各構造単位の含有割合となるように所定数の未置換水素を有し、残りの水素は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基で置換された所定の数平均分子量を有するポリシロキサン (a) と、オレフィン-グリシジルエーテルのようなエチレン性二重結合を有する、あるいはケイ素に結合した水素と反応しうる官能基を有するエポキシ基含有化合物 (b) の所定量と、オレフィン-エチレングリコールのようなエチレン性二重結合を有する、あるいはケイ素に結合した水素と反応しうる官能基を有する水酸基含有化合物 (c) の所定量とを反応させて、前記ポリシロキサン (a)

における未置換水素を介してエポキシ基含有化合物 (b) 及び水酸基含有化合物 (c) をヒドロシリル化などにより導入する方法により得ることができる。

なお、本発明においては、



の各構造単位はブロック状に連なっていてもよいし、ランダムな状態で連なっていてもよい。

本発明においてオニウム塩系硬化触媒としては公知のものを用いよう。その例としては、式 Ar N<sub>2</sub><sup>+</sup> Z<sup>-</sup> 、 R<sub>3</sub> S<sup>+</sup> Z<sup>-</sup> 、 R<sub>2</sub> I<sup>+</sup> Z<sup>-</sup> (ただし、 Ar はアリール基、 R はアルキル基又はアリール基、 Z<sup>-</sup> は BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 、 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 、 AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 、 SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> 、 SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> 、 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 、 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> などの如き非塩基性かつ非求核性の陰イオンである。) で表されるようなジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩などがあげられる。

オニウム塩系硬化触媒の配合量は、ポリオルガ

ノシロキサン 100 重量部あたり、 0.1 ~ 20 重量部が適当であり、就中 1 ~ 10 重量部が好ましい。その配合量が 0.1 重量部未満では硬化性に乏しいし、 20 重量部を超えると剝離性能が阻害される場合がある。

本発明のシリコーン系剝離剤を用いての剝離性処理は、従来の紫外線硬化型シリコーン系剝離剤の場合と同様にして行うことができる。従って、例えばスクイズコータなどの適宜な装置を用いて塗工量が 0.1 ~ 5 g/m<sup>2</sup> となるように被処理材に塗工し、これを高圧水銀ランプやメタルハライドランプなどの適宜な紫外線源により塗工面を紫外線照射処理して塗工層を硬化させる方式が一般である。紫外線の照射量は剝離剤の硬化特性により適宜に決定される。

本発明の剝離剤の適用対象については特に限定はない。就中、紙、プラスチックラミネート紙、布、プラスチックラミネート布、プラスチックフィルム、金属箔などが一般に処理対象とされる。

なお、本発明の剝離剤は無溶剤塗工を目的とす

るものであるが、その粘度が高い場合などには少量の有機溶剤を添加して粘度を下げ、これを塗工後乾燥処理し、ついで紫外線照射処理を行ってもよい。従って、溶剤による溶液タイプとして使用することももちろん可能である。

#### 発明の効果

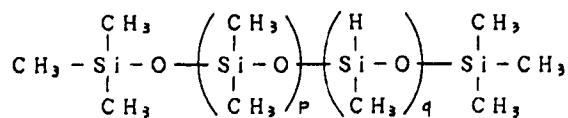
本発明のシリコーン系剥離剤は、エポキシ基官能性有機基と水酸基官能性有機基を有する特殊なポリオルガノシロキサンを用いたので、オニウム塩系硬化触媒が分離しにくくて混合系の安定性に優れており、その硬化性に優れている。また、得られた剥離性処理皮膜は、剥離特性に優れており、良好な油性インキ印字性を有している。

#### 実施例

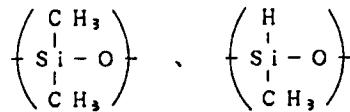
##### 参考例 1

攪拌羽根、温度計、滴下ロートの付いたガラス製三ツロフラスコに、アリルグリシジルエーテル63.6部（重量部、以下同様）と、エチレングリコールモノアリルエーテル19.2部を加え、乾燥室素気流下で30分間攪拌後、これにヒドロシリル化用

白金触媒（白金-ビニルシロキサン錯塩）0.4部を添加して更に10分間攪拌後、系を50℃に加温した。



（ただし、 $p : q = 1 : 1$  であり、

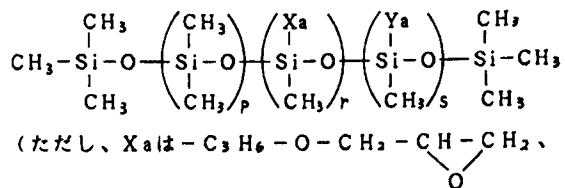


はランダムに配列している。）

次に、上記の分子構造をした数平均分子量が950のポリジメチルメチルハイドロジエンシロキサン共重合体100部を、攪拌下にある前記の50℃に加温した系に約1時間かけて徐々に滴下し、その後、系を70℃に加温して5時間反応させた。

得られた反応液を減圧乾燥機に入れ、未反応物を除去した。生成物は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトル分析の結果、下記の分子構造を有するものであった。また、その数平均分子量は

1,620であった。



（ただし、 $X_a$ は $-\text{C}_3\text{H}_6 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 、

$Y_a$ は $-\text{C}_3\text{H}_6 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ であり、 $p : r : s = 4 : 3 : 1$  である。また、



の配列はランダムである。）

##### 参考例 2

アリルグリシジルエーテルの使用量を42部とし、エチレングリコールモノアリルエーテルの使用量を38.4部としたほかは参考例1に準じて、 $p : r : s = 2 : 1 : 1$ 、数平均分子量1,600のポリオルガノシロキサンを得た。

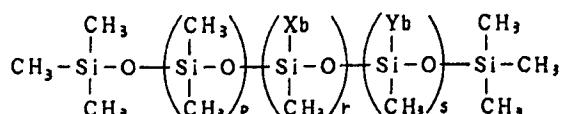
##### 参考例 3

4-ビニルシクロヘキセンモノオキサイド46.0部と、重量平均分子量450のポリエチレングリコールモノアリルエーテル167.3部をテトラヒドロフラン550部に溶解させて乾燥室素気流下で30分間攪拌後、これにヒドロシリル化用白金触媒（白金-ビニルシロキサン錯塩）1.0部を添加して更に10分間攪拌後、系を40℃に加温した。

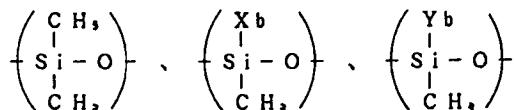
次に、参考例1で用いたポリジメチルメチルハイドロジエンシロキサン共重合体と同じもの100部を、攪拌下にある前記の40℃に加温した系に約1時間かけて徐々に滴下し、その後、系を45℃に加温して24時間反応させた。

得られた反応液をまず減圧乾燥機に入れてテトラヒドロフランを乾燥させたのち、その乾燥物をn-ヘプタン中で繰り返し精製して未反応物を除去し、ついで再度減圧乾燥機に入れてn-ヘプタンを乾燥させた。得られた生成物は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトル分析の結果、下記の分子構造を有するものであった。また、その数平均分子量は

均分子量は2,700であった。



(ただし、 $X_b$ は $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$ であり、 $Y_b$ は $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}-$ であり、 $p : r : s = 2 : 1 : 1$ である。また、



の配列はランダムである。)

#### 参考例 4

アリルグリシジルエーテルの使用量を85.2部とし、エチレングリコールモノアリルエーテルを使用しないほかは参考例1に準じて、 $p : r : s = 1 : 1 : 0$ 、数平均分子量1,650のポリオルガノシロキサンを得た。

により、厚さ120  $\mu\text{m}$ のポリエチレンラミネートクラフト紙におけるラミネート面に塗工量が1 g/ $\text{cm}^2$ となるように塗工し、ついで高圧水銀ランプを設置した紫外線照射装置を用いて剥離剤塗工面を照射して硬化処理し、得られた剥離紙について下記の特性を調べた。なお、紫外線の照射量は実施例3の場合を1 ジュール/ $\text{cm}^2$ とし、その他の場合を5 ジュール/ $\text{cm}^2$ とした。

#### 〔硬化性〕

剥離紙における剥離性処理皮膜を指で強くこすり、その皮膜の強度より硬化性を評価した。

#### 〔印字性〕

市販の油性マジックインキで剥離紙における剥離性処理皮膜表面に文字を書き、弾けの程度を調べた。

#### 〔剥離力〕

20°C、65%RH下で剥離紙の剥離性処理面の上

#### 実施例 1

参考例1で得たポリオルガノシロキサン100部に、有機溶剤に固形分50%で溶かしたスルホニウム塩系硬化触媒を4部添加して搅拌し、本発明の剥離剤を得た。

#### 実施例 2

参考例2で得たポリオルガノシロキサンを用いたほかは実施例1に準じて本発明の剥離剤を得た。

#### 実施例 3

参考例3で得たポリオルガノシロキサンを用いたほかは実施例1に準じて本発明の剥離剤を得た。

#### 比較例

参考例4で得たポリオルガノシロキサンを用いたほかは実施例1に準じて剥離剤を得た。

#### 評価試験

実施例、比較例で得た剥離剤をスクイズコーダ

に幅25  $\text{mm}$ の市販粘着テープ（日東電気工業社製、クラフトテープNo 712）を重さ2 kgのゴムローラを一往復させて圧着したのち、その粘着テープの上に50 g/ $\text{cm}^2$ の荷重をかけた状態で20°C下に48時間放置する。その後、荷重を解いて20°C、65%RH下に2時間放置し、得られたものについてショッパーにより粘着テープを300  $\text{mm}/\text{min}$ の速度で引き剥がし（180度ピール）、その剥離に要する力を求めた。

#### 〔残留接着率〕（粘着剤面の非汚染性）

上記剥離力を測定した後の粘着テープを20°C、65%RH下でステンレス板（SUS27CP）の耐水研磨紙（280番）で充分に研磨し、これを洗净した面に重さ2 kgのゴムローラを一往復させて圧着したのち、30分間放置したものについて上記と同様にして剥離に要する力を求めた。そして、得られた測定値の、前記と同様にして剥離性処理層に接触させたことがない粘着テープについて求めた測定値に対する残留接着力の割合を残留接着率として算

出した。

結果を表に示した。

なお、剥離力及び残留接着率の結果は4サンプルの平均値である。

	硬化性	印字性 (彌け)	剥離力 (g/25mm)	残留接着 率 (%)
実施例 1	完全硬化	なし	10	87
実施例 2	完全硬化	なし	15	92
実施例 3	完全硬化	なし	20	95
比較例	不完全硬化	少し有り	10	14

表から明らかなように、本発明の剥離剤は硬化性に優れており、形成された剥離性処理皮膜は粘着剤面の非汚染性、油性インキ印字性に優れている。

特許出願人 日東電気工業株式会社  
代理人 藤 本 勉